

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Hajime YAMAMOTO, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **August 29, 2001**

For: **CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERNED FILM USING SAME**

#2
D.G.
12-20-01

JCS57 U.S. PTO
09/940665
08/29/01

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

August 29, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2001-111740, filed April 10, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 011096
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/l

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-111740

出 願 人

Applicant(s):

富士通株式会社

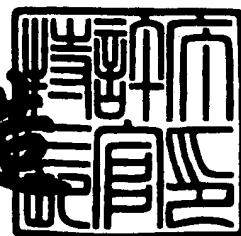


CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 6月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3052832

【書類名】 特許願

【整理番号】 0140152

【提出日】 平成13年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
G03F 7/039

【発明の名称】 化学増幅レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

 【氏名】 山本 源

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県会津若松市門田町工業団地6番 富士通エイ・エム・ディ・セミコンダクタ株式会社内

 【氏名】 村上 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

 【氏名】 武智 敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000005223

 【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905449

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法

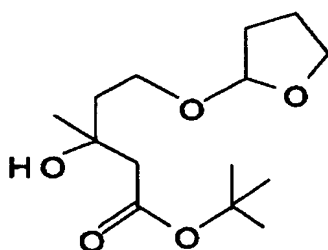
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤と、分子内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物とを含む化学増幅レジスト組成物。

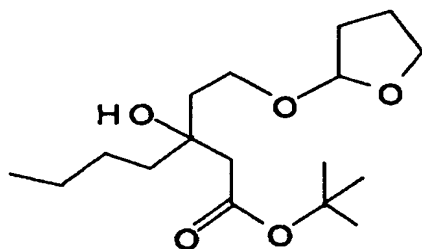
【請求項 2】 前記化合物が、酸の存在下での反応により環構造を含む最終生成物を生成できる位置に、当該アセタール部位と酸により脱離する部位を有する、請求項 1 記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 3】 前記化合物が、下式

【化 1】



又は



で表される、請求項 1 又は 2 記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 4】 前記ベース樹脂が、アクリレートもしくはメタクリレートモノマーの単独重合体あるいはそれらのモノマーの 2 種以上のものの共重合体、シクロオレフィンモノマーの重合体、又はアクリレートもしくはメタクリレートモ

ノマーとシクロオレフィンモノマーのハイブリッド重合体である、請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 5】 一つの繰り返し単位内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ共重合体であり且つ酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤とを含む化学増幅レジスト組成物。

【請求項 6】 前記繰り返し単位が、酸の存在下での反応により環構造を含む最終生成物を生成できる位置に、当該アセタール部位と酸により脱離する部位を有する、請求項 5 記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 7】 前記共重合体が、前記アセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ繰り返し単位以外の繰り返し単位として、アクリレートもしくはメタクリレートモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、シクロオレフィンモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、又はアクリレートもしくはメタクリレートモノマーとシクロオレフィンモノマーの両方に由来する繰り返し単位を持つ重合体である、請求項 5 又は 6 記載の化学増幅レジスト組成物。

【請求項 8】 パターンを形成すべき下地層を備えた基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト層を形成し、プリバーク後、レジスト層を放射線で選択的に露光し、ポストバークし、次いで現像して所定のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクに下地層のパターニングを行うパターン形成方法であって、当該レジスト組成物として請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト組成物を使用することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】 前記放射線がエキシマレーザ光、X線、又は電子線である、請求項 8 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイス製造において用いられる放射線感光材料であるレジスト組成物、及びそのレジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。ここで言う放射線とは、紫外線、真空紫外線、遠紫外線、X線、電子線を含む。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路などの半導体装置の製造では、微細パターンの形成が不可欠である。半導体集積回路上への微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジスト材料で被覆してレジスト層を形成し、このレジスト層を選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い下層の薄膜にパターンを転写し、その後にレジスト層を除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ（写真食刻）技術の使用が必須である。

【0003】

レジスト層の露光に使用する光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴いもっと波長の短い遠紫外線や電子線、X線などが光源として使用されるようになってきた。光源の波長の変更に応じ、使用光源に対応した、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。特にエキシマ露光では、従来のレジスト材料で使用されていたベンゼン環による吸収があるためレジスト材料の解像性を維持しつつ感度を高めるために高エネルギーの露光が避けられず、光源装置の石英製の照材（レンズ）の耐久性の低下、高レーザーパワーの必要性といった問題がある。一方、本来的にスループットの低い電子線露光では、使用レジスト材料の感度が悪いとスループットの向上が望めない。

【0004】

そこで、使用光源の波長に応じ、様々な材料が提案されており、その一つとして、種々の化学増幅レジスト材料が提供されている。基本的に、化学増幅レジストは酸感応性物質と光酸発生剤を含む組成物であり、このような組成物を使用することによって、露光による光あるいは放射線の作用で光酸発生剤から酸を発生させ、次いで露光後バーク（ポストバーク）により酸を触媒として酸感応性物質を反応させて、その結果組成物の現像液への溶解性を変化させることで、所定パターンのレジストマスクを形成することができる。化学増幅レジスト材料においては、解像度などの他の特性を損なわずに高感度化を実現することが課題となっている。以下、ArFエキシマレーザー光での露光に用いられる化学増幅レジスト

を例にとってこれを説明する。

【0005】

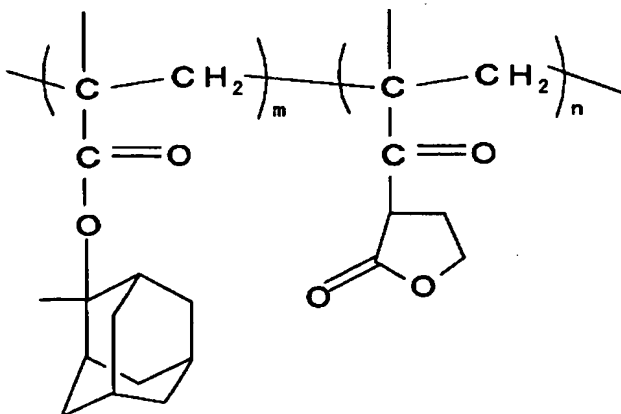
例えば、アルカリ可溶性の水素添加フェノール樹脂の水酸基の一部を酸不安定基で置き換えた樹脂を用いたレジスト組成物が、特開平6-51518号公報（日本ゼオン社）で提案されている。これはベース樹脂を水素添加フェノール樹脂とすることで、感度、解像度、耐エッチング性及び保存安定性などの特性のバランスの取れた化学増幅レジストを提示するものであるが、化学増幅レジストを更に高感度化する技術を開示するものではない。

【0006】

また、2-メチルアダマンチルメタクリレートとγ-ブチラクトンメタクリレートの2つのメタクリル系モノマーの共重合体をベース樹脂とし、スルホン酸オニウム塩系光酸発生剤及びアニリン系クエンチャーを用いたレジスト組成物は、高解像性と実用的なドライエッチング耐性を備えた化学増幅レジスト材料として知られている。このレジスト材料におけるベース樹脂である上記の共重合体は、次の一般式

【0007】

【化2】



【0008】

で表され、従来のArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料で使用するペー

ス樹脂に含まれていた A r F エキシマレーザ光の波長領域の放射線を強く吸収するベンゼン環に代えて、2-メチルアダマンチル基を取り入れている。このようなレジスト材料の感度は、プロセス条件によるが、実用的な解像性を維持した状態で $10 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ 程度である。一般に、A r F エキシマレーザ光を使用する場合に実用的なレンズ寿命を確保するには、 10 mJ/cm^2 以下の感度で解像できることが望まれている。ところが、上記のレジスト材料のベース樹脂は、露光による反応基として活性化エネルギーの高い四級炭素エステル基を用いているため、これ以上の高感度化は困難である。

【0009】

一方、四級炭素エステルの反応基は反応前後の極性が大きく変化し、現像液に対して高い溶解コントラストが容易に得られることから、解像性に優れたレジスト材料を提供することができる。そのため、四級炭素エステル反応基は、A r F エキシマレーザ光での露光用レジストに限らず、K r F エキシマレーザ光、 F_2 レーザ光、極紫外光 (E U V)、電子線露光用の種々のレジスト材料における反応基としても用いられている。しかしながら、これらのレジスト材料においても、A r F エキシマレーザ光露光用のレジスト材料と同様に、良好な解像性と高い感度とを両立することは困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、露光時に発生した酸の作用により露光部分の現像液への溶解性に変化を生じるタイプの化学増幅レジスト組成物であって、従来の同様タイプのものに比べ、露光時に発生する酸に対して反応性が高くそのため酸感応性物質の保護基の脱離が容易に進行し、且つ感度の向上した化学増幅レジスト組成物を提供することを目的とするものである。この化学増幅レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することも、本発明の目的である。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題の解決のために、分子内 (同一骨格内) にアセタール部位と、酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を使用する。好ましくは、この

化合物は、当該アセタール部位と当該酸により脱離する部位を、酸の存在下での反応により最終的に環構造を形成できる位置に有する。この化合物は、化学増幅レジスト組成物に添加剤として添加してもよい。あるいは、化学増幅レジスト組成物を構成する高分子樹脂（ベース樹脂）自身を、そのような化合物としてもよく、この場合には、アセタール部位と酸により脱離する部位はベース樹脂の一つの繰り返し単位内に存在する。

【 0 0 1 2 】

従って、一つの側面において、本発明の提供する化学増幅レジスト組成物は、酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤と、分子内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物とを含む組成物である。

【 0 0 1 3 】

もう一つの側面において、本発明の化学増幅レジスト組成物は、一つの繰り返し単位内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ共重合体であり且つ酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤とを含む組成物である。

【 0 0 1 4 】

上記の如き化合物を添加剤とする化学増幅レジスト組成物を用いる場合も、あるいは上記の如き化合物をベース樹脂とする化学増幅レジスト組成物を使用する場合も、パターンを形成すべき下地層を備えた基板上に化学増幅レジスト組成物を塗布してレジスト層を形成し、プリバーク後、レジスト層を放射線で選択的に露光し、ポストバークし、次いで現像して所定のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクに下地層のパターニングを行うことができる。

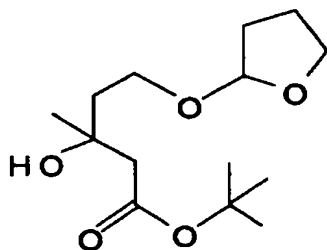
【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明では、分子内（同一骨格内）にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を使用する。このような化合物の一例として、下式

【 0 0 1 6 】

【化3】



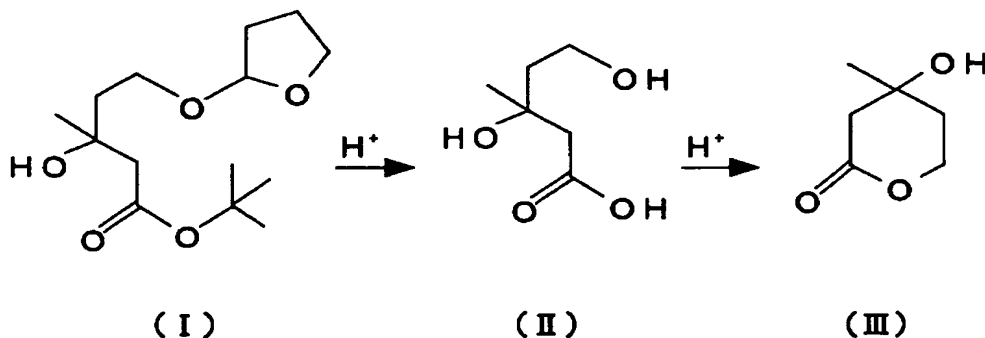
(1)

【0017】

で示されるように分子内にアセタール部位と、酸により脱離する脱離基を備えたカルボン酸エステル部位を持つものを挙げることができる。ここに例示した化合物のアセタール部位は、露光により化学増幅レジスト組成物中の酸発生剤から発生した酸の存在下において常温で脱離反応を起こし、新たな酸を発生させる。また、温度を上げることによりカルボン酸エステル部位の置換基が脱離することから、こちらでも酸が発生することになる。このように、酸の存在下での上記の化合物の一連の反応は下式のように進行し、最終的に環構造を有する生成物を生じさせる。

【0018】

【化4】



【0019】

この一連の反応では、式 (I) の化合物のアセタール部位が脱離しそしてカル

ボン酸部位の置換基が脱離して生じた、分子内にヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する式 (I I) の化合物が、両方の基の活性化エネルギーが低いため分子内で容易に環化反応を起こし、最終的に式 (I I I) で示される環構造の生成物を生じる。このように、この一連の酸分解環化反応は酸の存在下でスムーズに進行する。環構造を持ち露光後のレジスト組成物中に残存している最終生成物は、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 ((TMAH) a q.) に代表される現像液に溶解しやすいので、特にポジ型レジスト組成物の場合に、露光後のレジスト組成物はより少量の現像液での現像が可能であり、レジスト組成物の感度の向上にとって有利である。

【 0 0 2 0 】

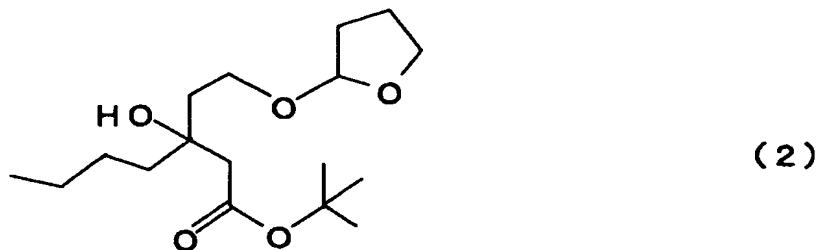
先に説明した化合物では、アセタール部位と酸により脱離する部位は分子の各末端に位置しているが、本発明の化学増幅レジスト組成物で用いる化合物はアセタール部位と酸により脱離する部位の一方あるいは両方が分子末端になくてもよい。この場合、アセタール部位と酸により脱離する部位は、発生した酸の存在下での反応により最終生成物が環構造をとれるような位置にある方が好ましい。これは、アセタール部位と酸により脱離する部位とを一つの繰り返し単位内に有する共重合体をベース樹脂とする場合にも当てはまり、両者は発生した酸の存在下での反応により最終生成物が環構造をとれるような位置にある方がやはり好ましい。発生した酸の存在下での化合物の一連の反応により生じる最終生成物が環構造を持つことによって、本発明の化学増幅レジスト組成物は、例えば特開平 6 - 5 1 5 1 8 号公報に記載されたようにアセタール部位が単独で組み込まれた構造のポリマーを用いた化学増幅レジスト比べて、高感度化を期待することができる。また、化合物は立体構造的に反応性が高い構造になっていることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

アセタール部位が分子主鎖の途中にあり、酸により脱離する部位が分子末端にある化合物の一例として、次の式で表されるものを挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

【化5】

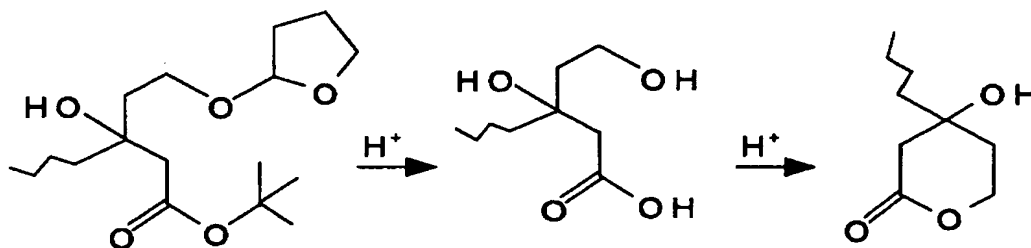


【0023】

この式の化合物は、酸発生剤から発生した酸の存在下において、アセタール部位と酸により脱離する部位を各末端に持つ上述の化合物と同様に次の式のようにして最終的に環構造を備えた生成物を生じさせることができる。

【0024】

【化6】

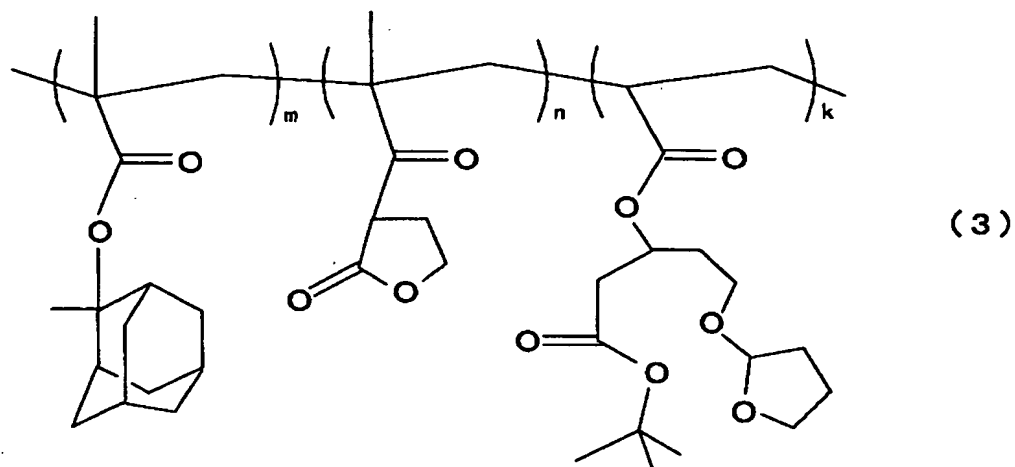


【0025】

本発明では、化学増幅レジスト組成物を構成するベース樹脂自身を、アセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物としてもよく、この場合、アセタール部位と酸により脱離する部位はベース樹脂の一つの繰り返し単位内に存在する。アセタール部位と酸により脱離する部位とを一つの繰り返し単位内に併せ持つ樹脂の例として、次の式

【0026】

【化 7】

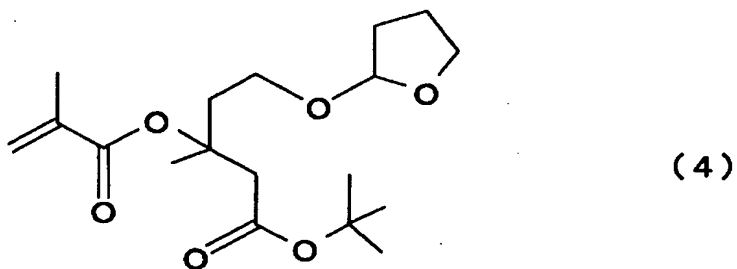


【0 0 2 7】

で表される共重合体（式中の m 、 n 、 k は正の整数）を挙げることができ、この共重合体は、下式

【0 0 2 8】

【化 8】



【0 0 2 9】

で表されるようにアセタール部位と酸により脱離する部位とを分子内に併せ持つ化合物（モノマー）を、2-メチルアダマンチルメタクリレート及び γ -ブチルラクトンメタクリレートと共重合させることにより得ることができる。

【0 0 3 0】

分子内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を添加剤

とする化学増幅レジスト組成物においては、本発明のレジスト組成物のベース樹脂の主鎖は、安価で且つ解像性等のリソグラフィ性能を重視するならアクリレート又はメタクリレートモノマーの単独重合体あるいは2種以上のそのようなモノマーの共重合体でよく、レジスト組成物から形成したレジストパターンのドライエッチング耐性を重視するならノルボルネン-無水マレイン酸共重合体などのシクロオレフィン重合体でよく、あるいはアクリレート又はメタクリレートモノマーとシクロオレフィンモノマーのハイブリッド重合体などでもよい。

【0031】

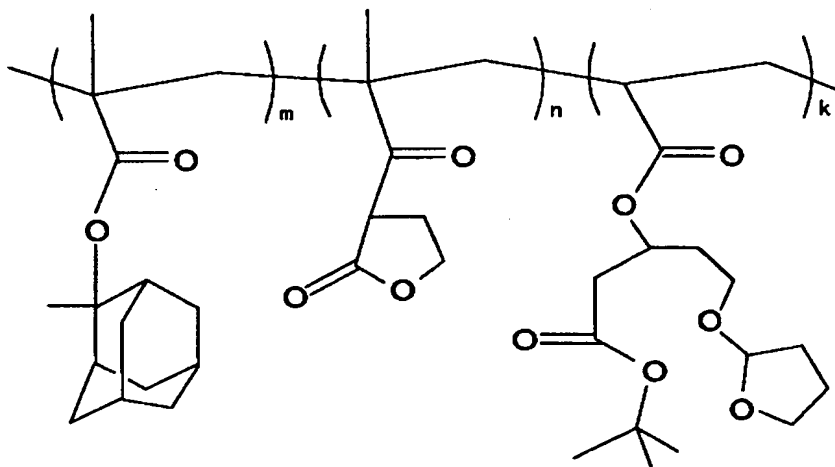
また、アセタール部位と酸により脱離する部位とを一つの繰り返し単位内に併せ持つ化合物をベース樹脂とする化学増幅レジスト組成物においても、ベース樹脂は、そのような繰り返し単位のほかに、アクリレート又はメタクリレートモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、ノルボルネン-無水マレイン酸共重合体などのシクロオレフィンモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、あるいはアクリレート又はメタクリレートモノマーとシクロオレフィンモノマーの両方に由来する繰り返し単位を持つ重合体などでよい。

【0032】

ベース樹脂の選定に当たっては、露光光源のタイプも考慮すべきである。例えば露光にArFレーザ光を使用する場合、ベース樹脂として使用できるポリマーの一例として、2-メチルアダマンチルメタクリレートとγ-ブチラクトンメタクリレートとの共重合体、あるいは下式

【0033】

【化 9】

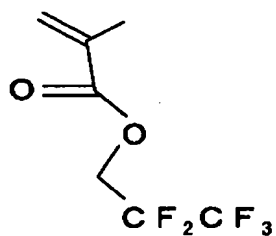


【0034】

の骨格を有する共重合体（式中の m 、 n 、 k は正の整数）を挙げることができる。
 F_2 レーザ光を使用する場合のベース樹脂の一例としては、下式

【0035】

【化 10】



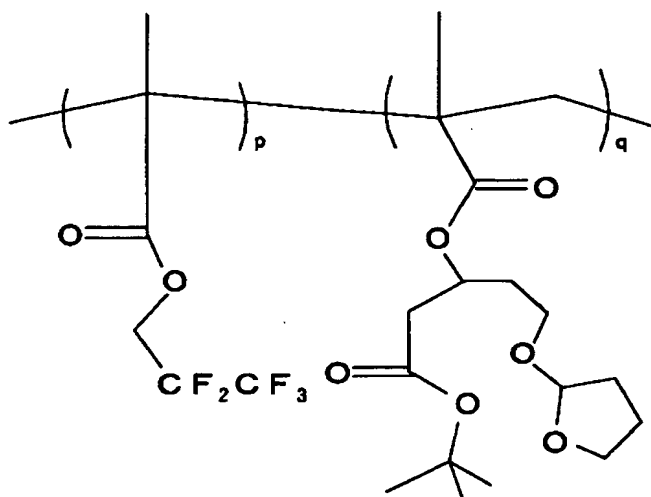
(5)

【0036】

のモノマーと先に示した式（4）の化合物との共重合体である下式

【0037】

【化 1 1】

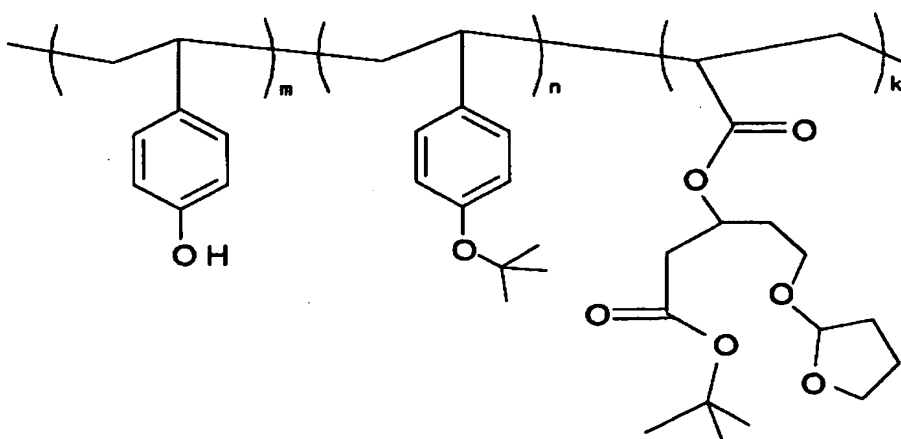


【0038】

の構造のもの（式中の p 、 q は正の整数）を挙げることができる。また、KrF レーザ光を使用する場合のベース樹脂の一例としては、先に示した式（4）の化合物に由来の繰り返し単位を含む下式

【0039】

【化 1 2】



【0040】

で表される共重合体（式中の m 、 n 、 k は正の整数）を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

アセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を添加剤とする場合も、あるいはそれをベース樹脂とする場合も、化学増幅レジスト組成物のベース樹脂は上記のものに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

本発明の化学増幅レジスト組成物で使用する光酸発生剤としては、当業者に広く知られた通常の化学増幅レジスト組成物で使用されるもののいずれを用いても差し支えない。また、必要に応じ、やはり当業者に広く知られたクエンチャーその他の任意成分を本発明の化学増幅レジスト組成物で使用することも可能である。

【 0 0 4 3 】

アセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を用いる本発明の化学増幅レジスト組成物は、露光により光酸発生剤から発生した酸の存在下で反応が進行しやすく、且つその反応の進行に伴い酸を更に発生させることから、高感度を実現することができる。更に、このように向上した感度を備えていることから、レジスト組成物のリソグラフィ特性を損なうことなくその感度を調節できる利点も有する。

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の化学増幅レジスト組成物を使用してパターンを形成する方法を、ポジ型レジストの場合を例に、説明する。図 1 (a) に示したように、パターンを形成すべき下地層 1 2 を備えた被処理基板 1 1 上に化学増幅レジスト組成物を塗布してレジスト層 1 3 を形成し、プリベーク後、図 1 (b) に示したように、適当な光源からの放射線 1 4 を使ってレジスト層 1 3 を選択的に露光する。次に、レジスト層 1 3 を被処理基板 1 1 とともにポストベークし、そして適当な現像液を使い現像して、図 1 (c) に示したように所定のレジストパターン 1 3' を形成することができる。続いて、このレジストパターン 1 3' をマスクとして使用し、下地層 1 2 のパターンニングを行うことにより、図 1 (d) に示したようにレジストパターンを下地層 1 2 に転写して、所望のパターンを形成することができる。レジスト層 1 3' は、その後除去することができる。この方法における

レジスト組成物の塗布から下地層へのレジストパターンの転写とレジスト層の除去に至るまでの一連の工程は、既知のやり方のいずれによって行っても差し支えない。

【 0 0 4 5 】

【実施例】

次に、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

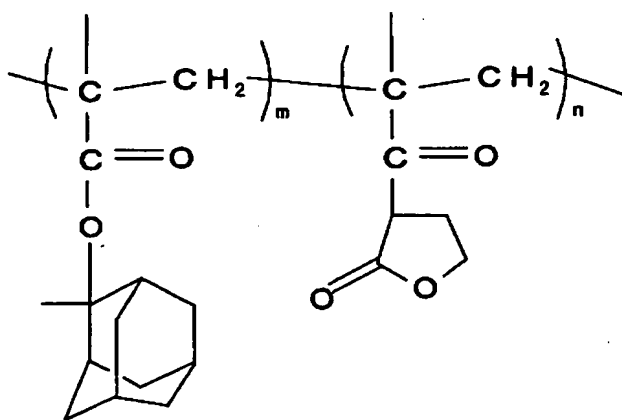
【 0 0 4 6 】

(実施例 1)

2-メチルアダマンチルメタクリレートとγ-ブチラクトンメタクリレートの2種類のメタクリル系モノマーから、特開平 1 1 - 1 2 3 2 6 号公報に記載されたように製造した下式で表される共重合体(重量平均分子量約 1 0 0 0 0、m : n 比 = 5 0 : 5 0)をベース樹脂とし、

【 0 0 4 7 】

【化 1 3】

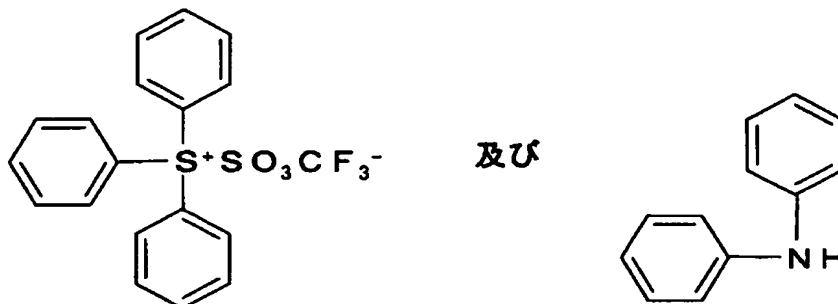


【 0 0 4 8 】

このベース樹脂 1 0 0 質量部に対し、それぞれ下式で表されるスルホニウム酸オニウム塩系光酸発生剤 3 質量部及びアニリン系クエンチャー 0. 2 質量部を混合して、ポジ型の化学増幅レジスト組成物を調製した。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 4 】

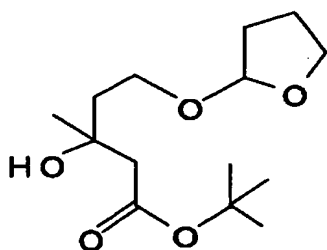


【 0 0 5 0 】

次に、得られた組成物を 1 0 0 0 質量部の溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA））に溶解し、そして添加剤として下式

【 0 0 5 1 】

【 化 1 5 】



【 0 0 5 2 】

で表される化合物をレジスト組成物質量に対してそれぞれ 5 質量% 及び 1 0 質量% 添加して、レジスト溶液を作った。

【 0 0 5 3 】

（実施例 2）

実施例 1 で作った 2 種類のレジスト溶液をシリコンウエハ基板にそれぞれ塗布し、115℃にて 60 秒のソフトバーク処理後、露光量を $4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ から 0.2 mJ / cm^2 の一定間隔で段階的に増加させて ArF エキシマレーザ光を照射し、続いて 115℃で 60 秒の露光後バーク処理を行い、膜厚 0.4 μm のレ

ジストフィルムを形成した。その後、TMAH 2.38%の現像液を用いてレジストフィルムの現像処理を行った。その結果、 $4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の当初露光量において既に過剰露光となっていてレジストフィルムのパターン形成ができなかったため、添加剤化合物の添加量を1質量%としてレジスト溶液を再度調製して同様の処理を行ったところ、 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上の高感度で130nmの1:1のライン・アンド・スペースパターンを形成できることが確認された。

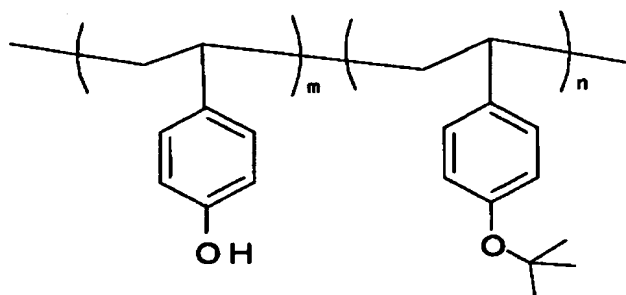
【0054】

(実施例3)

KrFレーザ光(波長248nm)用レジストで一般的に使用されているポリヒドロキシスチレン(PHS)を脱離性置換基で置換した、下式

【0055】

【化16】



【0056】

で表される高分子樹脂(重量平均分子量約10000、m:n比=70:30)をベース樹脂として、実施例1で使用した光酸発生剤及びクエンチャーをベース樹脂100質量部に対しそれぞれ3及び0.2質量部加えた上で、実施例2で用いた化合物を5質量%添加して、ポジ型化学増幅レジスト溶液を作った。このレジスト溶液を使って、実施例2で説明したのと同様のプロセス処理をKrFレーザ光での露光により行ったところ、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下の高感度で130nmの1:1のライン・アンド・スペースパターンを形成できることが確認された。

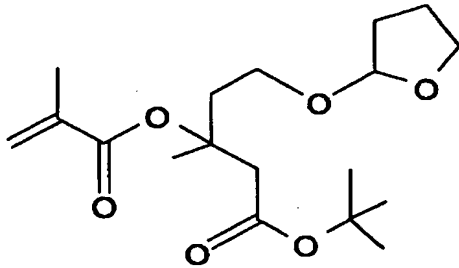
【0057】

(実施例4)

実施例 1 で用いたベース樹脂の主鎖中に、下式

【0058】

【化17】

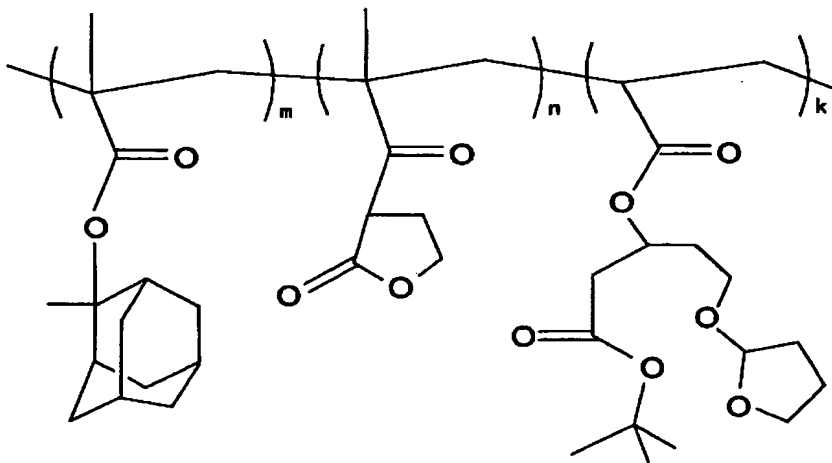


【0059】

で表される化合物に由来する部分を取り入れて、下式で表されるポリマー（重量平均分子量 10000、 $m:n:k$ 比 = 50:45:5）を得た。

【0060】

【化18】



【0061】

このポリマーをこの例におけるベース樹脂として使用し、このベース樹脂 100 質量部に対し実施例 1 で使用したのと同じスルホニウム酸オニウム塩系光酸発生剤とアニリン系クエンチャーをそれぞれ 3 及び 0.2 質量部を混合して、化学増幅レジスト組成物を調製した。次に、得られた組成物を 1000 質量部の溶媒

（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA））に溶解して、レジスト溶液を作った。

【0062】

（実施例5）

実施例4で作ったレジスト溶液を使用し、実施例2で説明したように実験を行ったところ、 $2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の高感度で 130 nm の1:1のライン・アンド・スペースパターンを形成できることが確認された。

【0063】

上記のいずれの実施例でも、レジスト組成物はポジ型のものではあったが、本発明は、露光により光酸発生剤から発生する酸の作用でレジスト組成物の露光部分の反応を進行させる点においてポジ型レジスト組成物と異なるところのないネガ型レジスト組成物にも適用可能であることは言うまでもない。

【0064】

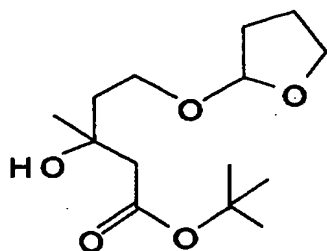
本発明をその様々な実施形態とともに付記として列挙すれば、次のとおりである。

（付記1） 酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤と、分子内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物とを含む化学増幅レジスト組成物。

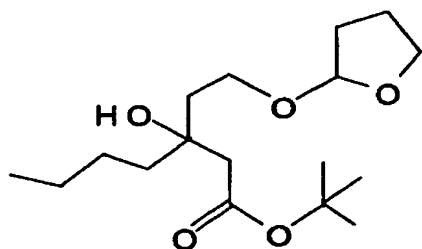
（付記2） 前記化合物が、酸の存在下での反応により環構造を含む最終生成物を生成できる位置に、当該アセタール部位と酸により脱離する部位を有する、付記1記載の化学増幅レジスト組成物。

（付記3） 前記化合物が、下式

【化 1 9】



又は



で表される、付記 1 又は 2 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 4) 前記ベース樹脂が、アクリレートもしくはメタクリレートモノマーの単独重合体あるいはそれらのモノマーの 2 種以上のものの共重合体、シクロオレフィンモノマーの重合体、又はアクリレートもしくはメタクリレートモノマーとシクロオレフィンモノマーのハイブリッド重合体である、付記 1 から 3 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 5) 前記ベース樹脂が、2-メチルアダマンチルメタクリレートとγ-ブチラクトンメタクリレートとの共重合体である、付記 4 記載の化学増幅レジスト組成物。

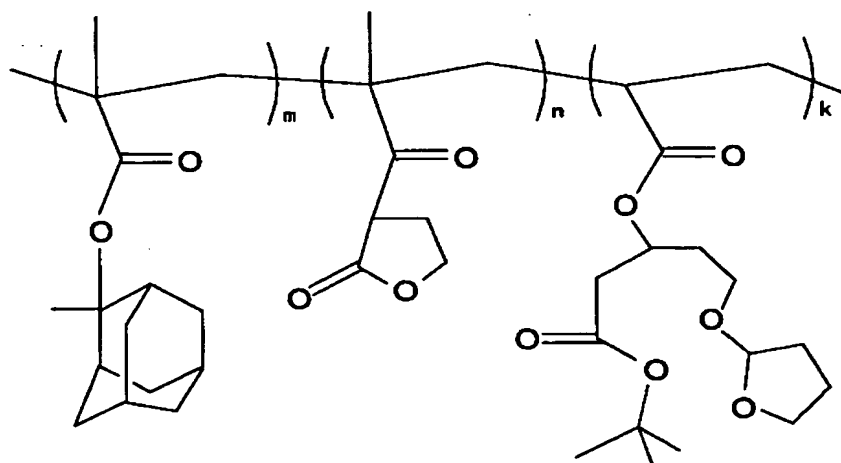
(付記 6) 一つの繰り返し単位内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ共重合体であり且つ酸の存在下で反応するベース樹脂と、露光により酸を発生する光酸発生剤とを含む化学増幅レジスト組成物。

(付記 7) 前記繰り返し単位が、酸の存在下での反応により環構造を含む最終生成物を生成できる位置に、当該アセタール部位と酸により脱離する部位を有する、付記 6 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 8) 前記共重合体が、前記アセタール部位と酸により脱離する部位とを併せ持つ繰り返し単位以外の繰り返し単位として、アクリレートもしくはメタクリレートモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、シクロオレフィンモノマー由来の繰り返し単位を持つ共重合体、又はアクリレートもしくはメタクリレートモノマーとシクロオレフィンモノマーの両方に由来する繰り返し単位を持つ重合体である、付記 6 又は 7 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 9) 前記共重合体が下式

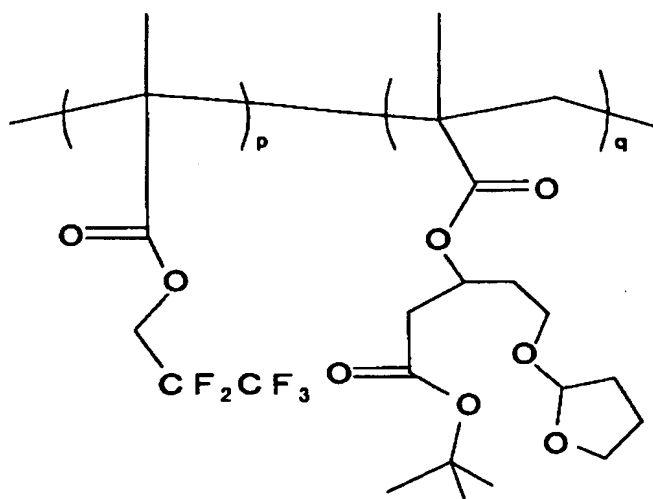
【化 2 0】



(式中の m、n、k は正の整数) で表される、付記 6 又は 7 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 1 0) 前記共重合体が下式

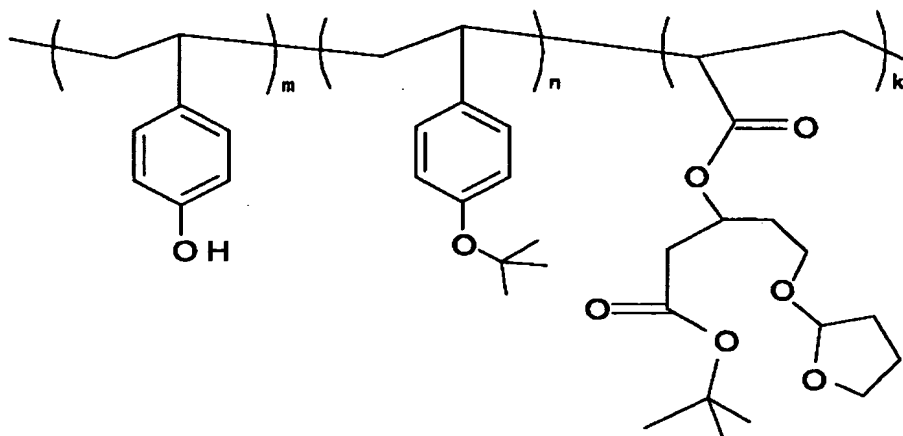
【化 2 1】



(式中の p、q は正の整数) で表される、付記 6 又は 7 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 1 1) 前記共重合体が下式

【化 2 2】



(式中の m、n、k は正の整数) で表される、付記 6 又は 7 記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 1 2) 前記共重合体が芳香環を含まない、付記 1 から 1 1 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト組成物。

(付記 1 3) パターンを形成すべき下地層を備えた基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト層を形成し、プリバーク後、レジスト層を放射線で選択的に露光し、ポストバークし、次いで現像して所定のレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクに下地層のパターニングを行うパターン形成方法であって、当該レジスト組成物として付記 1 から 1 2 までのいずれか一つに記載の化学増幅レジスト組成物を使用することを特徴とするパターン形成方法。

(付記 1 4) 前記放射線がエキシマレーザ光、X線、又は電子線である、付記 1 3 記載のパターン形成方法。

(付記 1 5) 前記放射線が A r F エキシマレーザ光又はそれより短波長の真空深紫外線である、付記 1 3 記載のパターン形成方法。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、分子内にアセタール部位と酸により脱離する部位とを含む化合物を化学増幅レジスト材料系に導入することにより、反応が進行しやすく、且つ高い効率で発生する酸の作用により感度が向上した化学増幅レジスト組成物の利用が可能となる。更に、こうして感度の向上した本発明の化学増幅レジスト組成物は、解像性等のリソグラフィ性能を損なわずに感度を調節できるという利点をも有し、そのためレジスト材料開発の進展に大いに寄与するものと期待される。また、本発明の化学増幅レジストは、エキシマレーザ光、X線、電子線など幅広い放射線での使用が可能であり、ポジ型レジスト材料としてもネガ型レジスト材料としても適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の化学増幅レジスト組成物を利用したパターンの形成方法を説明する図である。

【符号の説明】

- 1 1 …被処理基板
- 1 2 …下地層
- 1 3 …レジスト層

特 2 0 0 1 - 1 1 1 7 4 0

1 3' …レジストパターン

1 4 …放射線 1 4

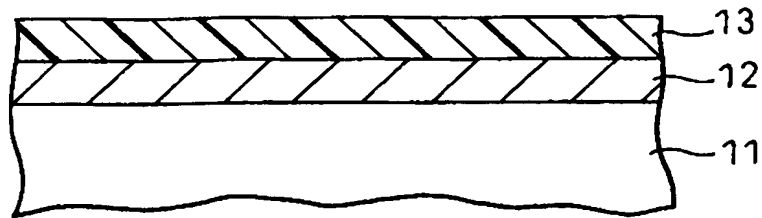
【書類名】

図面

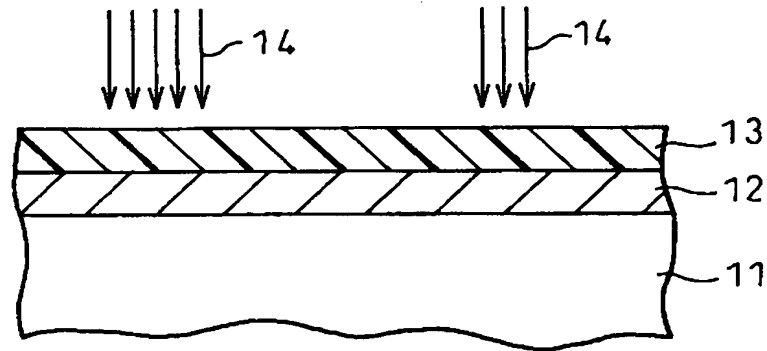
【図 1】

図 1

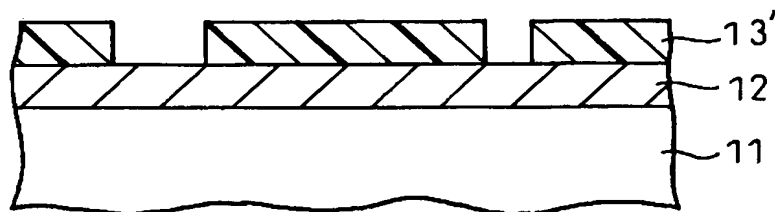
(a)



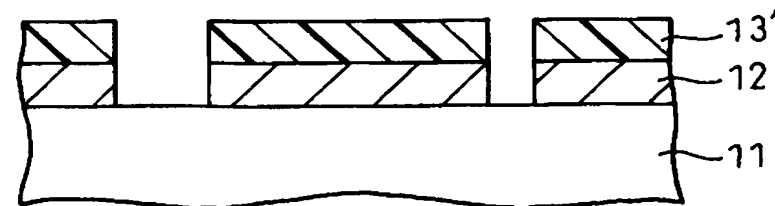
(b)



(c)



(d)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸に対して反応性が高く酸感応性物質の保護基の脱離が容易に進行し、且つ感度の向上した化学増幅レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 分子内（同一骨格内）にアセタール部位と、酸により脱離する部位とを併せ持つ化合物を使用する。好ましくは、この化合物は、当該アセタール部位と当該酸により脱離する部位を、酸の存在下での反応により最終的に環構造を形成できる位置に有する。この化合物は、化学増幅レジスト組成物に添加剤として添加してもよく、あるいは化学増幅レジスト組成物を構成するベース樹脂自身をそのような化合物としてもよく、後者の場合、アセタール部位と酸により脱離する部位はベース樹脂の一つの繰り返し単位内に存在するようにする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日	1996年 3月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
氏 名	富士通株式会社